

the priority claim
P.O. # 1-16-02

500.40580X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): Takahiro NAKAYAMA, et al
Serial No.:
Filed: August 29, 2001
Title: ELECTROLUMINESCENT FILM DEVICE
Group:



LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

August 29, 2001

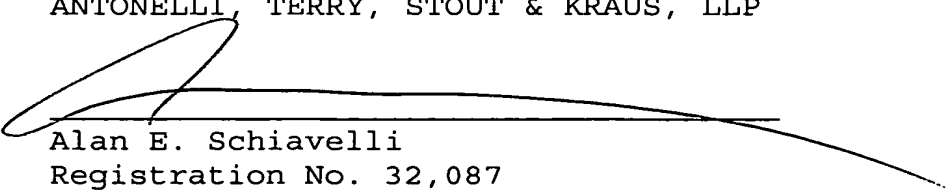
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 2001-161057 filed May 29, 2001.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP


Alan E. Schiavelli
Registration No. 32,087

AES/nac
Attachment
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1036 U.S. PTO
09/940638
08/29/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 5月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-161057

出 願 人

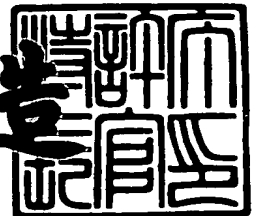
Applicant(s):

株式会社日立製作所

2001年 8月17日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3073674

【書類名】 特許願

【整理番号】 A100400

【提出日】 平成13年 5月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05B 33/14

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社 日立製作所 日立研究所内

 【氏名】 中山 隆博

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社 日立製作所 日立研究所内

 【氏名】 荒谷 介和

【特許出願人】

 【識別番号】 000005108

 【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

【代理人】

 【識別番号】 100091096

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 平木 祐輔

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 015244

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 薄膜電界発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電子-ホール再結合により発生する励起状態を利用して光子を発生させる発光層を備える薄膜電界発光素子において、

前記発光層は、軌道角運動量量子数と励起状態のスピン量子数とが相互作用により交換可能な材料と、前記材料中に混合された発光性分子とを含むことを特徴とする薄膜電界発光素子。

【請求項 2】 請求項 1 記載の薄膜電界発光素子において、前記軌道角運動量量子数と励起状態のスピン量子数とが相互作用により交換可能な材料は、重金属原子が有機材料と結合あるいは配位した分子であることを特徴とする薄膜電界発光素子。

【請求項 3】 請求項 2 記載の薄膜電界発光素子において、前記重金属原子は I r 又は P t であることを特徴とする薄膜電界発光素子。

【請求項 4】 請求項 1 記載の薄膜電界発光素子において、前記発光性分子は、重金属原子が有機材料と結合あるいは配位した分子であることを特徴とする薄膜電界発光素子。

【請求項 5】 請求項 4 記載の薄膜電界発光素子において、前記重金属原子は I r 又は P t であることを特徴とする薄膜電界発光素子。

【請求項 6】 電子-ホール再結合により発生する励起状態を利用して光子を発生させる発光層を備える薄膜電界発光素子において、

前記発光層は、有機蒸着薄膜に、軌道角運動量量子数と励起状態のスピン量子数とが相互作用により交換可能な材料と、発光性分子とを別個のドーパントとして含有し、同時蒸着法により作成された膜であることを特徴とする薄膜電界発光素子。

【請求項 7】 請求項 6 記載の薄膜電界発光素子において、前記軌道角運動量量子数と励起状態のスピン量子数とが相互作用により交換可能な材料は、重金属原子が有機材料と結合あるいは配位した分子であることを特徴とする薄膜電界発光素子。

【請求項 8】 請求項 7 記載の薄膜電界発光素子において、前記重金属原子は I r 又は P t であることを特徴とする薄膜電界発光素子。

【請求項 9】 請求項 6 記載の薄膜電界発光素子において、前記発光性分子は、重金属原子が有機材料と結合あるいは配位した分子であることを特徴とする薄膜電界発光素子。

【請求項 1 0】 請求項 9 記載の薄膜電界発光素子において、前記重金属原子は I r 又は P t であることを特徴とする薄膜電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子-ホール再結合により発生する励起状態を利用して光子を発生させる薄膜電界発光素子に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

有機電界発光素子においては、その励起状態生成-光子変換機能を果たす構成部分（以下、発光層という）で 1 重項励起状態と 3 重項励起状態が 1 : 3 の割合で生成されるが、そのうち発光に利用できていたのは励起状態の 1 / 4 を占める 1 重項励起状態だけであった（以下では、便宜的に、これらの材料を 1 重項利用材料という）。近年、I r や P t などの重金属を結合させた発光分子において、軌道角運動量量子数と励起状態のスピン量子数とその重金属の効果により生じる相互作用により交換することが知られ、1 / 4 を上回る割合の励起状態が発光に利用できることがわかった（以下では、便宜的に、これらの材料をスピン転換材料という）。

【 0 0 0 3 】

発光層の構造は、発光材料を単組成で用いたものであったが、濃度消光と呼ばれる発光分子間の相互作用により効率が低下していた。その改善策として、Blad o et. Al: Appl. Phys. Lett., vol.74, no.3, p.442などに示されたように、1 重項利用材料の中にスピン転換発光材料又は 1 重項励起状態利用発光材料を数%程度ドーピングする構造が利用されてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

1 重項利用材料の中にスピン転換発光材料又は 1 重項励起状態利用発光材料をドーピングすると濃度消光は避けられるが、E L 発光の発光量子効率 η は 25 % が理論限界である。

【0005】

本発明の目的は、発光型ディスプレイを初めとする種々の発光デバイスにおいて共通の課題である、発光量子効率（注入電荷数に対し発生する光子数の割合）又はエネルギー効率（印加エネルギーに対する発光エネルギー）を向上することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明では、励起状態生成を行う発光層の主要材料としてスピン転換材料を用い、それに発光材料を別個に添加することにより、励起状態を有効に利用して上記目的を達成する。

【0007】

すなわち、本発明による薄膜電界発光素子は、電子-ホール再結合により発生する励起状態を利用して光子を発生させる発光層を備える薄膜電界発光素子において、発光層は、軌道角運動量量子数と励起状態のスピン量子数とが相互作用により交換可能な材料と、前記材料中に混合された発光性分子とを含むことを特徴とする。

この薄膜電界発光素子は、軌道角運動量量子数と励起状態のスピン量子数とが相互作用により交換可能な材料を用いて再結合励起状態を生成し、その励起エネルギーを発光性分子に伝達して発光させるものである。

【0008】

また、本発明による薄膜電界発光素子は、電子-ホール再結合により発生する励起状態を利用して光子を発生させる発光層を備える薄膜電界発光素子において、発光層は、有機蒸着薄膜に、軌道角運動量量子数と励起状態のスピン量子数とが相互作用により交換可能な材料と、発光性分子とを別個のドーパントとして含

有する同時蒸着法により作成された膜であることを特徴とする。

【0009】

軌道角運動量量子数と励起状態のスピン量子数とが相互作用により交換可能な材料は、重金属原子（原子番号76以上の金属原子）が有機材料と結合あるいは配位した分子とすることができ、重金属原子はIr又はPtとすることができる。

【0010】

発光性分子は、重金属原子（原子番号76以上の金属原子）が有機材料と結合あるいは配位した分子とすることができ、重金属原子はIr又はPtとすることができる。

本発明によると、3重項励起状態を1重項励起状態と同様に発光に利用することができるようになり、発光量子効率を向上することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。

図1は、スピン転換材料を発光層主成分として用いた本発明による有機発光素子の一例の断面模式図である。この発光素子は、透明基板11上に透明電極12、ホール輸送層13、発光層14、電子輸送層15、金属電極16を形成したpin型発光ダイオードの一種である。発光層14において、電極12、16から注入されたホールと電子が結合して励起状態を形成する。発光層14は、主成分材料14aとしてスピン転換材料を用い、それに発光分子14bを濃度消光の生じない濃度（0.1～20体積%程度）で混入させて構成する。主成分のスピン転換材料14aによって発光層中の励起状態のスピンは1重項状態と3重項状態の間で可換となり、その1重項励起状態が発光分子14bに移動し発光を生じる。その結果、励起状態のうちの1/4を超える部分が発光に利用されることになる。この効果は、主成分材料に混入した発光材料が1重項利用材料であっても、スピン転換材料であっても同様に奏せられる。発光層の主成分をなすスピン転換材料は、そのエネルギーバンドギャップが発光分子の発光エネルギーより大きいものが適当であり、単分子として評価したときに発光性がないものでも有るもの

でもよい。また、一般に、発光分子は、3重項励起状態転換分子よりもエネルギーバンドギャップ幅としてより広い値を持つ方が、高効率を達成することができる。

【0012】

図1に断面模式図を示す有機発光素子を作製した。ガラス基板11上に、ITO (Indium Tin Oxide) 透明電極12を200nm、ホール注入層13として α -NPBを35nm、発光層14としてIr(ppy)₃(24a)にPtOEP(24b)を6体積%混入した膜を20nm、電子輸送層15としてALQを22nm、順次積層した。その上に、LiF層を0.5nm、Al層を150nm積層して上部電極16とした。成膜に当たっては、ITOはスパッタリング法、他の膜はボート加熱による蒸着法が代表的な成膜方法である。図2に、それぞれの有機分子の構造を示す。この素子のITO電極22-Al層27間に+4V以上の直流電圧を印加することにより、PtOEPの発光が高効率で達成される。

【0013】

図3に、このようにして作製した有機発光素子の発光スペクトルを示す。Ir(ppy)₃も発光性分子ではあるが、520nm付近にピークがあるIr(ppy)₃の発光スペクトルは殆ど見られず、PtOEPに起因して650nmにピークを有する発光スペクトルが強く観測された。

【0014】

素子の発光波長は発光層の材料を選択することにより変化させることができる。図4は、スピン転換材料であるCBPを主成分材料とし、それに発光分子としてIr(ppy)₃を混入した発光層を有する本発明による有機発光素子の他の例を示す断面模式図である。無アルカリガラス上に、ITO透明電極を140nm、ホール注入層として α -NPBを40nm、発光層としてCBPにIr(ppy)₃を6体積%混入した膜を20nm、バッファ層としてBCP層を6nm、電子輸送層としてALQを240nm、上部電極としてLiF層を0.6nm、Al層を150nm、順次積層した。成膜に当たっては、ITOはスパッタリング法、他の膜はボート加熱による蒸着法が代表的な成膜方法である。

【 0 0 1 5 】

図 5 (a) に、図 4 に示した素子の発光スペクトルを示す。図示するように、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ に起因する 5 2 0 n m 付近のピークを有している。

発光層を、スピン転換材料である C B P を主成分材料とし、それに発光分子として P t O E P を 6 体積%混入して構成した以外、図 4 に示したのと同じ層構造を有する有機発光素子を製造した。この発光スペクトルを図 5 (b) に示す。この素子の発光スペクトルは、P t O E P に起因する 6 5 0 n m 付近のピークを有している。

【 0 0 1 6 】

発光層を、スピン転換材料である $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を主成分材料とし、それに発光分子として P t O E P を 6 体積%混入して構成した以外、図 4 に示したのと同じ層構造を有する有機発光素子を製造した。この素子の発光スペクトルを図 5 (c) に示す。この発光スペクトルは、P t O E P に起因する 6 5 0 n m 付近のピークを有し、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ に起因する 5 2 0 n m のピークは観測されなかった。

【 0 0 1 7 】

図 6 は、本発明による有機発光素子の他の例を示す断面模式図である。図 6 において、図 1 と同じ構成部分には図 1 と同じ番号を付し、重複する説明を省略する。

発光層 2 4 中で再結合励起状態が十分自由に動き回れる場合は、発光層母体材料すべてがスピン転換材料である必要はなく、1 重項利用材料中にスピン転換材料及び発光材料を混入させた構造で効率向上を果たすことができる。図 6 に示した有機発光素子の発光層 2 4 (厚さ 2 0 n m) は、主成分材料としての 1 重項利用材料 (C B P) 2 4 a 中にスピン転換材料 ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) 1 4 a を 2 0 体積%、発光材料 (P t O E P) 1 4 b を 7 体積%混入させた膜である。再結合励起状態が発光層膜中で十分自由に動き回れる構造は、真空中で有機分子を同時蒸着し十分な混合・分散状態を作成することにより達成できる。

【 0 0 1 8 】

図 7 は、発光層 2 4 を成膜するために用いる多元蒸着装置の一例を示す概略図

である。真空排気系 32 に接続されて 10^{-6} Torr 以上の真空度に真空排気されるチャンバ 31 内には、蒸着すべき材料を入れた蒸着ポート 34, 35, 36 が配置され、その上に基板 33 が蒸着面を蒸着ポートに対向させて配置される。各蒸着ポート 34, 35, 36 内の材料は、加熱電極 37, 38, 39 を介して蒸着ポートに通電し、ポートを加熱することにより気化され、基板 33 に蒸着される。基板に形成される同時蒸着膜の組成は、ポートに流す電流を制御することにより調整することができる。

【0019】

図 6 に示した有機発光素子は、発光層として 3 成分を同時蒸着した膜を用いたが、4 成分以上を同時蒸着した膜を用いることもできる。その場合、主成分、スピン転換材料、発光材料に加えて追加する材料としては、以下のような材料がある。

【0020】

(1) 別分子のスピン転換材料

再結合励起子は種々のエネルギー値を持つことが予測される。種々のエネルギー値の 3 重項励起状態の転換を果たすことを目的に、2 種類以上のスピン転換材料を入れる場合である。

(2) 別分子の発光材料

発光スペクトルの色合い調整や、スペクトルの広波長域化を達成するために、2 種類以上の発光材料を入れる場合である。

(3) その他の材料

膜の混合性、上下の膜との密着性などを向上させるための材料や、主成分材料の電気伝導性を改善するための材料 (Li 結合分子など) を入れる場合である。

【0021】

【発明の効果】

本発明によると、濃度消光による悪影響を受けることなく、3 重項材料の高効率化の効果を利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

スピン転換材料を発光層主成分として用いた本発明による有機発光素子の一例の断面模式図。

【図 2】

有機分子の構造を示す図。

【図 3】

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ に PtOEP を混合した発光層を有する有機発光素子の発光スペクトルを示す図。

【図 4】

本発明による有機発光素子の他の例の断面模式図。

【図 5】

(a) は CBP に $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を混入した発光層を有する有機発光素子の発光スペクトル、(b) は CBP に PtOEP を混入した発光層を有する有機発光素子の発光スペクトル、(c) は $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ に PtOEP を混入した発光層を有する有機発光素子の発光スペクトル。

【図 6】

1 重項利用材料中にスピン転換材料、発光材料を混入した発光層を有する有機発光素子の断面模式図。

【図 7】

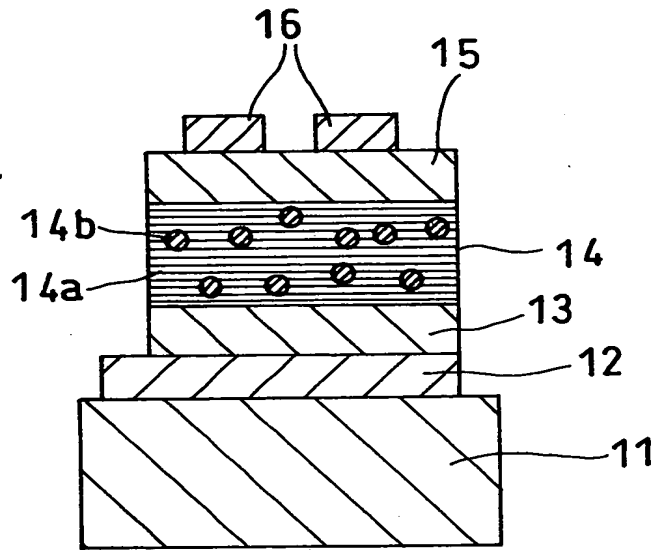
多元蒸着装置の一例を示す概略図。

【符号の説明】

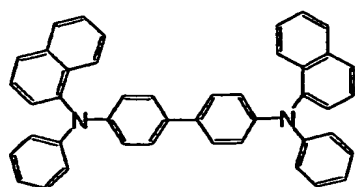
1 1 : 透明基板、1 2 : 透明電極、1 3 : ホール輸送層、1 4 : 発光層、1 5 : 電子輸送層、1 6 : 金属電極、1 4 a : スピン変換材料、1 4 b : 発光分子、2 4 : 発光層、2 4 a : 1 重項利用材料、3 1 : チャンバ、3 2 : 真空排気系、3 3 : 基板、3 4 ~ 3 6 : 蒸着ボート、3 7 ~ 3 9 : 加熱電極

【書類名】 図面

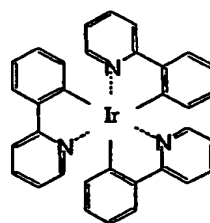
【図1】



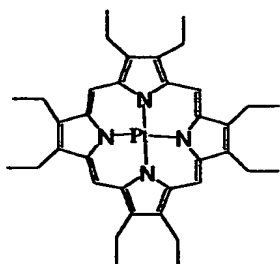
【図 2】



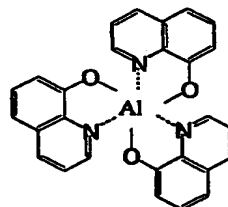
4,4'-bis(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)biphenyl
(α -NPD)



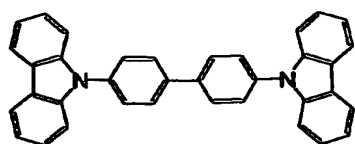
tris(2-phenylpyridine)iridium
(Ir(ppy)₃)



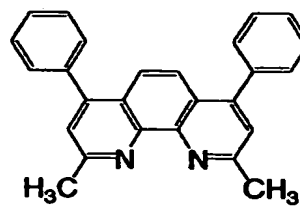
2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-
21H,23H-porphine platinum
(PtOEP)



tris-(8-hydroxy-quinoline)aluminum
(ALQ)

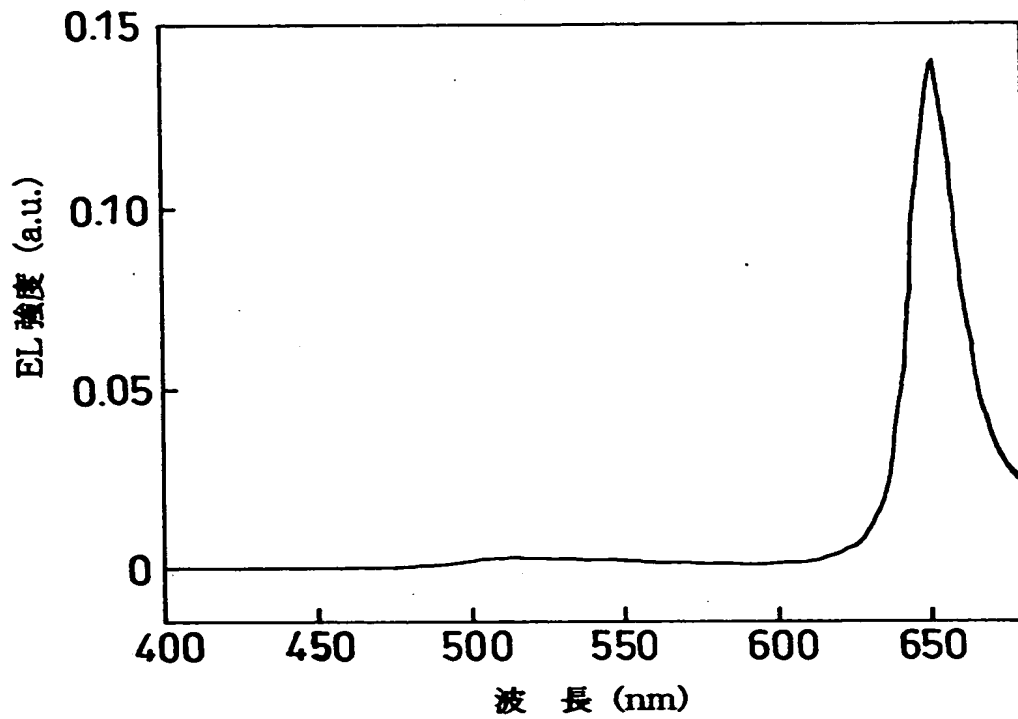


4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl
(CBP)

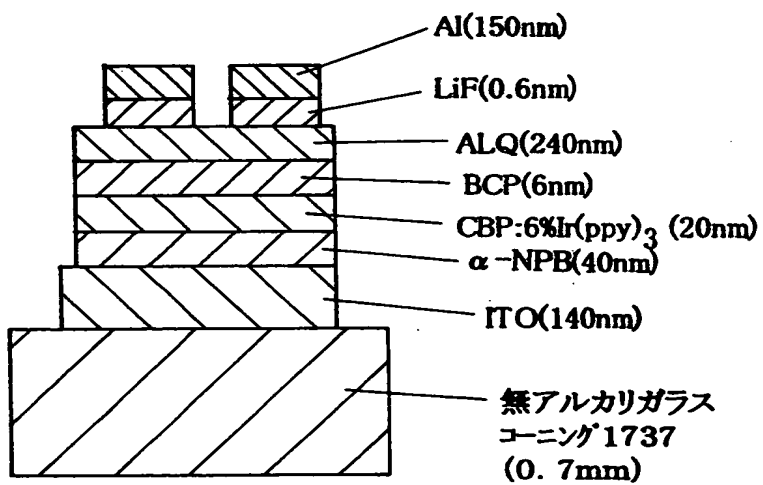


2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-phenanthroline
(BCP)

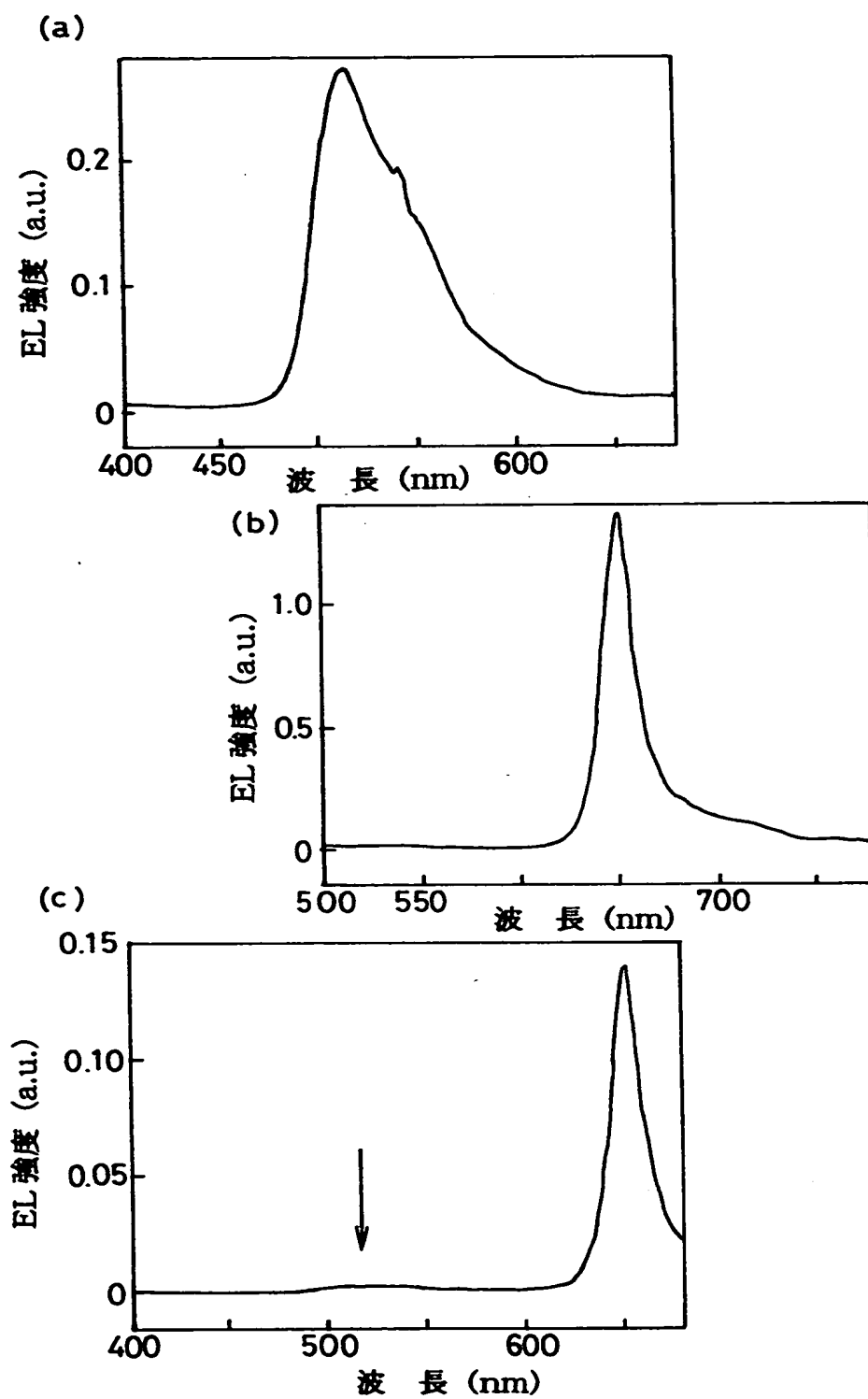
【図3】



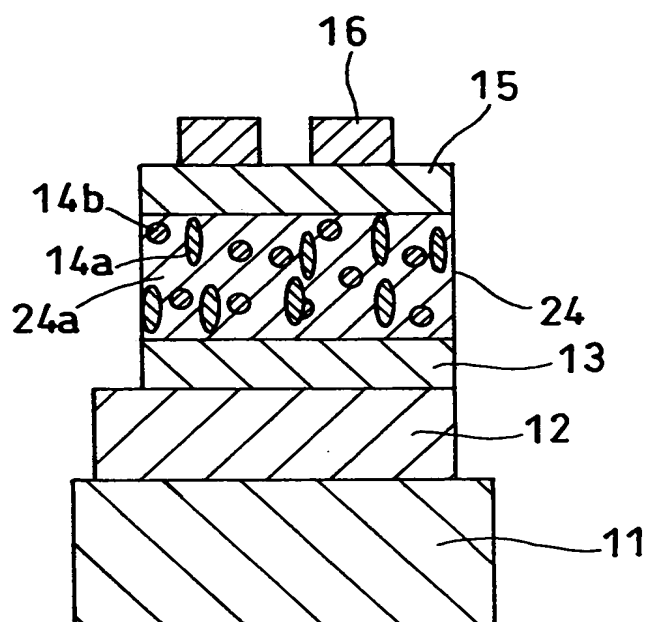
【図4】



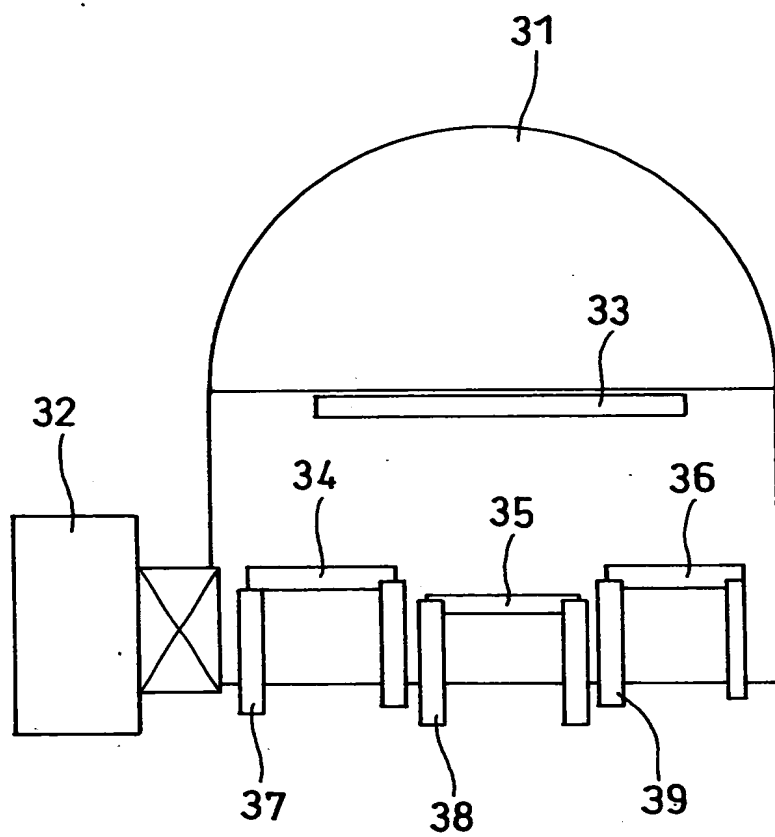
【図5】



【図6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機LED発光の高効率化をはかる。

【解決手段】 励起状態生成を行う発光層14の主要材料としてスピン転換材料14aを用い、それに発光材料14bを別個に添加した構成をとって励起状態を有効に利用する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005108]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
氏 名 株式会社日立製作所